

Helsinki 13.5.2004

E T U O I K E U S T O D I S T U S  
P R I O R I T Y D O C U M E N T



REC'D 03 JUN 2004

WIPO

PCT

Hakija  
Applicant

Kemira Chemicals Oy  
Helsinki

Patentihakemus nro  
Patent application no

20030568

Tekemispäivä  
Filing date

15.04.2003

Kansainvälinen luokka  
International class

D21H

Keksinnön nimitys  
Title of invention

"Menetelmä paperin valmistamiseksi"

Hakemus on hakemusdiaariin 03.03.2004 tehdyn merkinnän mukaan siirtynyt Kemira Oyj:lle, Helsinki.

The application has according to an entry made in the register of patent applications on 03.03.2004 been assigned to Kemira Oyj, Helsinki.

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista ja tiivistelmästä.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims and abstract originally filed with the Finnish Patent Office.

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.I(a) OR (b)

Maksu  
Fee 50 €  
50 EUR

*Markkula Tehikoski*

Markkula Tehikoski  
Apulaistarkastaja

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1027/2001 Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No. 1027/2001 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and Registration of Finland.

## Menetelmä paperin valmistamiseksi – Förfarande för framställning av papper

Keksintö koskee menetelmää paperin valmistamiseksi, jossa täyteainetta esikäsitel-lään ja suspendoidaan vesilietteeksi, saatu vesiliete yhdistetään selluloosakuituja si-sältävään vesisuspensioon massasulpun muodostamiseksi, saatu massasulppu käsi-tellään ainakin kationisella retentioaineella ja käsitetty massasulppu suotautetaan ja kuivataan paperiksi. Keksintö koskee myös epäorgaanisten kolloidisten partikkeli-5 käyttöä paperin valmistuksessa.

Paperin valmistuksessa käytetään raaka-aineena selluloosapohjaista kuitua sekä 10 usein myös hiukkasmaista täyteainetta. Täyteaine korvaa kalliimpaa kuitua ja parantaa yleensä paperin optisia ominaisuuksia.

Ongelmana täyteaineen käytössä on sen huono jääminen eli retentioituminen synty-väen paperirainaan. Täyteainepartikkeli-15 keskimääräinen halkaisija on tyypillisesti alle 0,1 mm, kun taas selluloosapohjaisten kuitujen koko on tyypillisesti yli 1 mm. Siten täyteainepartikkelit kulkeutuvat paperikoneen viiran läpi, jonka aukkojen hal-kaisija on tyypillisesti luokkaa 0,2 mm, jolloin niiden retentio jää huonoksi. Huono 20 retentio taas aiheuttaa helposti paperikoneen likaantumista ja on muutenkin epäta-loudellista, koska samaa materiaalia joudutaan pumppaamaan useita kertoja systee-min läpi.

Retention tehostamiseksi on kehitetty erilaisia retentioaineita. Tällaisia ovat esimer-kiksi alumiiniyhdisteet, kuten alumiinisulfaatti ja polyalumiinikloridi, kationinen 25 tärkkelys, kationiset lyhytketjuiset polyelektrolyytit, kuten polydiallylidimetyl- liammoniumkloridi (polyDADMAC), pitkäketjuiset polyelektrolyytit kuten kationi- sesti ja anionisesti varatut polyakryyliamidit sekä niin sanotut anioniset kolloidijär- jestelmät kuten bentoniitti ja silikasoolit. Retentiovaikutuksestaan tehokkaimpia näistä ovat polyakryyliamidit.

Mainittuja anionisia kolloideja käytetään tyypillisesti yhdessä jonkin kationisen 30 retentiopolymeerin, kuten polyakryyliamidin ja/tai kationisen tärkkelyksen, kanssa. Tyypillistä näille järjestelmille on se, että ensin täyteainepartikkeleita ja selluloosa- kuituja sisältävän massasulpun sekaan lisätään polymeeri, joka flokkaa (höytälöit-tää) massasulpuissa mukana olevaa hienoainetta, täyteaine mukaan luettuna. Massa- sulpun kulkeutuessa eteenpäin kohti viiraa siihen kohdistetaan leikkausvoimia, jotka hajottavat flokit (höytäleet). Syntyy hajonneita flokkeja, joiden pinnalla on reten-tiopolymeerin aiheuttama kationinen pintavaraus. Kun sitten mukaan sulppuun lisä-

tään anionisesti varattu kolloidi, se kerää hajonneet flokit yhteen, jolloin sekä hienoaineksen retentio että veden poistuminen rainasta paranevat.

Tunnettuja tällaisia kationiseen polymeeriin ja anioniseen kolloidiin perustuvia järjestelmiä ovat Ciban Hydrocol-järjestelmä, ks. mm. US-4 753 710, US-4 913 775, 5 EP-707673 ja US-6 063 240, jossa anionisena kolloidina on tyypillisesti bentoniitti, sekä Akzo Nobelin Compozil-järjestelmä, jossa anionisena kolloidina on tyypillisesti kolloidinen silikasooli. Joissakin järjestelmissä, kuten Organosorb-organopoljärjestelmissä, ks. mm. EP-17353 ja US-4 305 871 anioninen kolloidi lisätään massasulppuun ennen kationista retentiopolymeeria.

10 Pelkästään näin käytettyinä anionisten kolloidien haittaulena on kuitenkin se, että niillä muodostuu helposti kovia flokkeja, jotka aiheuttavat paperiin teräviä visuaalisesti havaittavia laikkuja. Lisäksi anioniset kolloidit näin käytettyinä eivät toimi kunnolla kaikissa paperin valmistusprosesseissa.

15 Täyteaineet tyypillisesti sekä korvaavat kalliimpia selluloosakuituja että parantavat paperin optisia ominaisuuksia. Mutta käytössä on myös kalliimpia, optisesti erittäin tehokkaita täyteaineita. Titaanioksidi  $TiO_2$  on hyvä esimerkki tällaisesta täyteaineesta. Sen keskimääräinen partikkelin halkaisija on hyvin pieni, vain luokkaa 200 nm, joten sen retentoituminen on erityisen hankalaa. Kun se lisäksi on tehokas ja kallis materiaali, sen kulutusta voidaan ja pyritää minimoimaan. Titaanidioksidi-20 retention varmistamiseksi joudutaan käyttämään tehokkaita retentiojärjestelmiä. Tällöin on kuitenkin vaarana se, että titaanidioksidin partikkelit flokkautuvat liian tehokkaasti yhteen, jolloin niiden tasainen jakautuminen paperiin estyy ja siten niihin vaikutus paperin optisiin ominaisuuksiin heikkenee. Tämä taas vaatii annostusmäärien lisäämistä.

25 Täyteaineen esikäsittely eri aineilla retentiotehokkuuden parantamiseksi tunnetaan vanhastaan. Tavallisimpia tapoja on ollut käsitellä täyteaine orgaanisella katonisella polymeerilla, joko lyhytketjuisella, korkeakatonisella polymeerilla tai pitkäketjuisella retentiopolymeerilla. Wilengowski et al. käsittelevät artikkelissaan Zellst. Pap. (Leipzig) (1987), 36(1), 21-4, kaoliinin käsitteilyä polyDADMAC:lla. Kotonisia polymeereja käytti täyteaineiden esikäsittelyyn myös Gill patentissaan EP 445953, 30 kuten myös Tajiri ja Araki patentissaan JP 08041798. Retentiopolymeereja täyteaineen esikäsittelyyn kertoivat Kim ja Jo käytetyn artikkelissaan Palpu, Chongi Gisul (1993), 25(2), 31-31.

Myös kationista tärkkelystä tiedetään käytetyn täyteaineen esikäsittelyaineena, mm. Stepankova ja Moravova kuvaavat artikkelissaan Pap. Celul. (1988), 43(6), 123-6 kaoliinin esikäsittelyä kationisella tärkkelyksellä ja esikäsittelyn parantavaa vaikuttusta täyteaineen retentioon.

- 5 Muitakin kationisia täyteaineen esikäsittelyaineita on tiedetty käytetyn täyteaineen retentoivuuden parantamiseksi: Tang ja Chen kuvasivat artikkelissaan Wujiyan Gongye (2000), 32(5), 26-27 jauhetun karbonaatin esikäsittelyä kationisella pinta-modifointiaineella. Tomney et al. kuvasivat artikkelissaan Pulp Pap. Can. (1998), 99(8), 66-69, täyteaineen esikäsittelyä koagulantilla. Lauzon kuvasi patentissaan EP 10 491346 täyteaineiden esikäsittelyä kationilla polymeerijohdannaisilla. Roick ja Lloyd kuvasivat artikkelissaan Appita J. (1994), 47(1), 55-8, kuinka kalsinoidun kaoliinin retentio parani, kun se esikäsitetään aminosilaaniyhdisteellä. GB-patentissa 1204511 täyteainetta käsitellään muodostamalla sen vesisuspensio, joka stabiloidaan esim. polypiihapposuolalla.
- 15 Näistä esimerkeistä havaitaan, että parantuva epäorgaanisen pigmentin retentiota on yleensä haettu lisäämällä pigmentin sekaan orgaanisia kationisia tai liukoisia yhdisteitä.

- 20 Nyt on havaittu, että edellä kuvattussa paperin valmistusmenetelmässä täyteaineen retentiota voidaan parantaa esikäsitlemällä se epäorgaanisilla kolloidisilla partikkeilla, joiden keskimääräinen partikelikoko vedessä on alle 100 nm. Tekniikan tason perusteella täyteaineen retentio paranee vain lisäämällä polymeerisiä, kationisia tai liukoista yhdisteitä. Sen vuoksi on yllättävä, että esikäsittely epäorgaanisella kolloidilla parantaa retentiota.

- 25 Esikäsittely epäorgaanisella anionisella kolloidilla on erityisen edullista, sillä se antaa erityisiä etuja.

- 30 Ensinnäkin anioninen kolloidi peittää täyteainepartikkelit anionisella varauksella, jolloin ne helpommin flokkautuvat lisättäessä kationista retentioainetta ja uudelleenflokkautuvat mahdollisen leikkausvoimakäsittelyn jälkeen. Retentio paranee ja kationista retentioainetta tarvitaan vähemmän. Toiseksi vain funktionaalisesti tärkeät täyteainepartikkelit peittivät anionisella kolloidilla. Muu, vähemmän tärkeä hienoainees jää peittämättä. Tarvitaan siis vähemmän anionista kolloidit täyteaineen retentioiseksi. Kolmanneksi, suurempi osa täyteainepartikkeleista peittyy anionisella kolloidilla ja retentoituu. Tällöin säästyy täyteainetta.

Kaikissa paperinvalmistusprosesseissa ei anionisista kolloideista ole hyötyä käytetynä tavanomaiseen tapaan osana retentiojärjestelmää paperinvalmistusprosessin lyhyessä kierrossa. Täyteaineen esikäsittely anionisella kolloidilla hyödyttää myös tällaisen prosessin ajettavuutta. Koska kolloidipartikkelit lisätään jo täyteaineeseen, varmistetaan myös niiden tasainen jakautuminen täyteaineen pinnoille, jolloin täyteaineen partikkelienv kuten titaanidioksidin tasainen jakautuminen paperiin helpottuu. Tämä näkyy mm. pigmentin tehokkaampana optisena vaikutuksena.

Siten esillä olevalla keksinnöllä on tekniikan tasoon nähdyn selvä synergistinen etu.

Keksintö koskee menetelmää paperin valmistamiseksi, jolloin paperilla tarkoitetaan 10 litteää tuotetta, joka muodostuu oleellisesti selluloosakuiduista ja joka valmistetaan poistamalla vettä viiralla olevasta kuitulietteestä. Keksinnössä esikäsittellään täyteainetta, jolloin esikäsittelyllä tarkoitetaan täyteaineen käsittelyistä ennen kuin se yhdistetään selluloosakuituja sisältävään vesisuspensioon. Täyteaineella tarkoitetaan tässä yhteydessä kaikkia paperireseptin mukaan lisättäviä kiinteitä aineita, joiden keskimääräinen partikkelikoko on pienempi kuin selluloosakuitujen keskimääräinen koko. Viittaamme teokseen Kirk-Othmer, Encycl. Chem. Tech., 3. Ed., Vol. 15 16, sivuihin 777-780. Edulliset täyteaineet on esitetty tekstissä jäljempänä.

Keksinnön mukainen epäorgaaninen kolloidi koostuu hyvin pienistä, ainakin osittain negatiivisesti varatuista partikkeleista, joiden keskimääräisen halkaisijan pituus 20 on alle 100 nm. Anionisella kolloidilla tarkoitetaan em. partikkeleita, joiden pinnassa on anionisia ryhmiä. Ryhmät voivat esim. olla liuenneden metallikationien vasta-ioneja. Tyypillisiä tässä keksinnössä käytettyjä anionisia kolloideja ovat kolloidiset silikaattipartikkelit, kuten synteettiset silikaatit, Mg- ja Al-tyyppiset silikaatit, kolloidinen silika, poltettu silika, sekä polysilikaattimikrogeeli, polypiihappomikrogeeli ja niiden alumiinimodifioidut johdannaiset.

Synteettisiä silikaatteja ovat esim. poltettu tai saostettu silika, silikageeli ja synteettiset metallisilikaatit. Viimeksi mainittuihin kuuluvat esim. "Laponite"-tuoteperhe, jonka jäsenet ovat pääasiassa magnesiummetalliin perustuvia synteettisiä metallisilikaatteja. Mg- ja Al-tyyppisiä silikaatteja ovat mm. turpoavat savilajit eli smektiitti, kuten montmorilloniitti, josta toisinaan käytetään myös nimitystä bentoniitti, hektoriitti, vermiculiitti, baideliitti, saponiitti ja saukoniitti sekä niihin perustuvat seos- ja johdannaissilikaatit. Kolloidisii silikatyyppeihin kuuluvat mm. strukturoitu tai strukturoimaton silikasooli. Strukturoitua silikasoleja ovat mm. Akzon" BMA"-tuotteet ja strukturoimattomia silikasoleja ovat mm. Kemiran "Vinsil"-tuotteet. 30 35 Poltettua silikaa myydään mm. kauppanimellä "Aerosil" (Degussa). Anioninen or-

gaaninen kolloidi on tyypillisesti anioninen orgaaninen polymeeri, jonka hiukkaset ovat veteen liukoisena ja veteen liukenevamattoman monomeerin muodostama kopolymeri tai silloitettu vesiliukoinen polymeeri. Tällainen polymeeri muodostaa veden kanssa mikroemulsioin.

5 Kaikkein edullisimman suoritusmuodon mukaan anioninen kolloidi on synteettisiin silikaatteihin kuuluva kolloidinen metallisilikaatti, jonka vallitseva kationi on magnesium. Tällä kolloidilla on saavutettu parhaat tulokset. Sitä myydään "Laponite"-tuotenumellä (Rockwood).

10 Kuten edellä mainittiin, keksinnössä käytettävä epäorgaaninen kolloidi määriteltiin koostuvaksi hiukkasia, joiden keskimääräinen halkaisija on alle 100 nm. Edullisesti se on 1-100 nm. Viimeksi mainittu koko vastaa on myös yleisesti käytössä olevaa kolloidin määritelmää. Ks. mm. Römpps Chemie-Lexikon, VII Aufl., 3. Teil, s. 1821.

15 Edullisesti, epäorgaanisen kolloidin keskimääräinen partikkelin halkaisija on välillä 1-80 nm, edullisemmin välillä 1-50 nm, ja kaikkein edullisimmin välillä 1-25 nm. Ominaispinta-ala (BET), joka tietenkin riippuu partikkelikoosta, on edullisesti välillä 30-1000 m<sup>2</sup>/g, edullisemmin välillä 100-1000 m<sup>2</sup>/g.

20 Keksinnön erään edullisen suoritusmuodon mukaan täyteainetta esikäsittellään epäorgaanisen kolloidin määrellä, joka on välillä 50-10000 g/t, edullisesti välillä 500-5000 g/t, laskettuna kuivan täyteaineen kokonaismäärästä. Kolloidi voidaan lisätä täyteaineen joukkoon miten vain, kuivana tai liettenä, kunhan varmistetaan sen tehokas sekoittuminen täyteaineeseen. Tavallisia käytettävissä olevia sekoitus- ja liettolaitteita voidaan käyttää. Kuivat kolloidipartikkelit voidaan lisätä joko kuivaan täyteaineeseen ja liettää saatu seos veteen tai kuivana tai liettenä valmiiseen täyteainelietteeseen. On edullista, että täyteaineen pinta muodostuu ainakin osittain mainituista kolloidipartikkeleista.

25 Esikäsittely voidaan suorittaa joko siten, että koko täyteainemäärä esikäsittellään kolloidilla tai siten, että vain osa massasulppuun tarkoitettusta täyteainemäärästä esikäsittellään kolloidilla, toisen osan edullisesti ollessa selluloosan vesisuspensiossa. Viimeksi mainitussa tapauksessa kolloidin paino-osuus sen ja täyteainemäärän esikäsittelyvän osan yhteispainosta on välillä 0,5-20 kg/t, edullisesti välillä 1-10 kg/t.

Mieluiten kolloidipartikkeleita kuitenkin käytetään vesilietteenä tai soolina, joka sellaisenaan lisätään täyteainelietteeseen. Tällaisen kolloidin lietten tai soolin vä-

kevyys riippuu käytettävästä kolloidityypistä ja on tyypillisesti 0,5-30 %, edullisesti 1-10 %.

Keksinnössä täyteaine esikäsitellään. Sen yleinen määritelmä on esitetty edellä. Keksinnön erään edullisen suoritusmuodon mukaan se on epäorgaaninen hiukkasmainen aine. Tällaisella epäorgaanisella hiukkasmaisella aineella voidaan paitsi korvata kalliimpaa kuituainesta myös parantaa paperin vaaleutta, opasiteettiä, formaatiota, tasaisuutta ja yhteensopivuutta painovärin kanssa. Epäorgaaninen hiukkasmainen aine on edullisesti valittu ryhmästä, johon kuuluvat kaoliini, kalsinoitu kaoliini, kalsiumkarbonaatti, talkki, titaanidioksidi, kalsiumsulfaatti ja synteettiset silikaatti- ja alumiinihydroksiditäyteaineet.

Kaoliinia käytetään sekä korvaavana täyteaineena että päälystyspigmenttinä. Se on halpa, luonnossa esiintyvä hydratoitu alumiinisilikaatti. Kalsiumkarbonaattia käytetään erityisesti kirja- ja savukepaperissa. Se voidaan tuottaa massatehtaan kausi- tsoinnin sivutuotteena tai saada jauhettuna kalkkikivenä tai liituna.

15 Kaikkein paras täyteaine on titaanidioksidi  $TiO_2$ . Se on, paitsi tässä retentiota parantavassa keksinnössä, edullinen myös parantamaan paperin optisia ominaisuuksia kuten opasiteettia. Siksi sitä käytetään paljon hienopapereissa. Kahta titaanioksidi- muotoa käytetään: anataasi ja rutiili. Koska titaanioksidi on muihin täyteaineisiin verrattuna erittäin kallis aine, käytetään sitä muihin täyteaineisiin verrattuna hyvin pieniä määriä, jolloin myös korostuu tärkeys saada sille hyvä retentio ja tasainen ja- kautuminen paperiin.

20 Keksinnössä käytettävän täyteaineen edullinen partikkelikoko riippuu täyteaineen laadusta. Siten kaoliinin tyypillinen keskimääräinen partikkelin halkaisija on välillä 500-1000 nm, kalsiumkarbonaatin on välillä 200-400 nm, talkin on välillä 1000-10000 nm, titaanidioksidin on välillä 150-350 nm ja synteettisen silikaatin on välillä 100-400 nm. Edullinen täyteaine on titaanidioksidi, jonka keskimääräinen partikkelin halkaisija on välillä 150-250 nm, edullisimmin noin 200 nm.

25 Keksinnössä käytetyn täyteaineen kokonaismäärä massasulpun kuivapainosta las- kettuna on tyypillisesti 2-80 %, edullisemmin 10-60 %, edullisimmin 20-50 %. Kun keksinnön mukaisessa menetelmässä täyteaine ennen tai jälkeen esikästtelyn sus- pendoidaan vesilietteeksi, lietteen väkevyys on tyypillisesti 10-70 % ja edullisesti 20-50 %.

Keksinnössä esikäsitelllyn täyteaineen vesiliete yhdistetään selluloosan vesisuspensioon. Se voi tapahtua miten tahansa, mutta tyypillisesti ko. vesiliete sekoitetaan

selluloosan vesisuspensioon. Selluloosa voi olla peräisin minkä tahansa prosessin tuottamasta massasta, kuten kemiallisesta, mekaanisesta tai kemimekaanisesta massasta, kierrätyskuidusta tai niiden jostakin seoksesta. Selluloosan vesisuspension sakesus riippuu käytetyistä raaka-aineista ja käytetystä paperinvalmistusprosessista ja on esimerkiksi välillä 1-50 g/l, tyypillisesti välillä 5-15 g/l.

Kun esikäsitellyn täyteaineen vesiliete yhdistetään selluloosan vesisuspensioon, pyritään vesipitoiseen massasulppuun, jolla on tietty sakeus eli kuiva-aineepitoisuus. Keksinnön erään suoritusmuodon mukaan vesiliete yhdistetään selluloosan vesisuspensioon sellaisen massasulpun muodostamiseksi, jonka kokonaissakeus on 3-10 20 g/l, edullisesti 5-15 g/l, edullisimmin 7-13 g/l. Liete sekoitetaan sulppuvirtaan, joko erillisellä sekoittimella tai esim. pumppaamalla sulppuvirran sekaan. Massasulpun pH voi vaihdella käytetyn massatyypin mukaan ollen tyypillisesti 4-10, edullisesti 4,5-9,5.

Seuraavaksi massasulppu käsitellään yhdellä tai useammalla retentiokemikaalilla, joista ainakin yksi on kationinen retentioaine. Tyypillisiä kationisia retentioaineita ovat alumiinisulfaatin ja polyalumiinikloridin tapaiset aluminiyhdisteet, kationinen tärkkelys, kationiset lyhytketjuiset polyelektrolyytit kuten polydiallyylidimetyyliammoniumkloridi (polyDADMAC) ja pitkäketjuiset polyelektrolyytit kuten kationisesti varatut polyakryyliamidit. Edullisesti kationinen retentioaine on kationinen polymeeri, kuten kationinen tärkkelys, tai akryyliamidin ja kationisen komomeerin muodostama kopolymeeri, esimerkiksi akryyliamidin ja akryloyylioksietyyltrimetyyliammoniumkloridin muodostama kopolymeeri, jonka molekyypaino edullisesti on yli 500 000 g/mol. Kationisen retentioaineen yhteydessä voidaan käyttää myös anionisia polyakryyliamideja apuretentioaineina.

25 Kun massasulppu käsitellään kationisella retentioaineella, kationisen retentioaineen määrä on välillä 25-10000 g/t, edullisesti välillä 50-1000 g/t mainitun massasulpun kuiva-ainetta. Retentioaineilla käsitelty massasulppu syötetään perälaatikon kautta viiralle, jossa sulppu suotautetaan rainaksi ja edelleen kuivataan paperiksi.

30 Massasulppua voidaan myös käsitellä anionisella kolloidilla retention parantamiseksi. Tällöin syntyy prosessi, jossa ensin täyteaine esikäsitellään epäorgaanisella kolloidilla ja sitten, joko ennen tai jälkeen kationisen retentioaineen lisäystä, massasulppu käsitellään anionisella kolloidilla. Viimeksi mainittu anioninen kolloidi voi olla joko sama tai eri kuin täyteaineen esikäsitteilyyn käytetty epäorgaaninen kolloidi. Se lisätään edullisimmin massasulpun suodatuksen jälkeen juuri ennen perälaatikkoa.

Lopuksi retentiokemikaaleilla käsitelty massasulppu suotautetaan rainaksi viiralla. Teräsviiran reikäkoko on edullisesti 100-300 mesh, jolloin sulpun vesi poistuu ja kiinteä aines jää viiralle paperirainaa muodostamaan. Lopuksi raina kuivataan paperiksi.

5 Keksinnön mukaisessa prosessissa voidaan käyttää muitakin paperinparannusaineita, kuten muita retentiokemikaaleja ja liimoja kuten: hartsia, erilaisia hiilivety- ja luonnonvahoja, tärkkelystä tai sen johdannaisia, kaseiinia, asfaltiemulsioita, synteettisiä hartseja ja selluloosajohdannaisia; värijä kuten: vesiliukoisia synteettisiä orgaanisia väriaineita, noen, kyppivärin, värilakan ja rikkivärin tapaisia veteen dispergoituvia pigmenttejä; kuitujen väisiä sidoksia parantavia aineita kuten: tärkkelystä, luonnonkumeja, muunneltuja selluloosajohdannaisia, urea- ja melamiiniformaldehydikondensaatteja, jne.

10 Paperin valmistusmenetelmässä massasulppuun lisätään usein päälystettyä hylkyä. Erään suoritusmuodon mukaan on edullista käsitellä tällainen päälystetty hylky epäorgaanisella kolloidilla ennen sen lisäämistä selluloosan vesisuspensioon.

15 Keksinnön mukainen menetelmä on edullisimmin sellainen paperin valmistusprosessi, jossa titaanidioksidia esikäsitellään ja suspendoidaan vesilietteeksi, saatu vesiliete yhdistetään selluloosan vesisuspensioon massasulpun muodostamiseksi, saatu massasulppu käsitellään ainakin kationisella retentioaineella ja käsitelty massasulppu suotautetaan paperiksi, jossa täyteainetta esikäsitellään syntetisiin silikaatteihin kuuluvalla kolloidisella metallisilikaatilla, jonka vallitseva metalli on magnesium ja jonka keskimääräinen partikkelin halkaisija on välillä 1-25 nm. On kokeellisesti havaittu, että yhdistelmä titaanidioksiidi-syntetinen magnesiumsilikaatti antaa erittäin hyvän retention ja lisäksi mainiot optiset ominaisuudet.

20 25 Lopuksi keksintö koskee sellaisen epäorgaanisen kolloidin, jonka halkaisija on välillä 1-100 nm, käyttöä paperin valmistuksessa täyteaineen esikäsittelyyn ennen sen lisäämistä selluloosan vesisuspensioon. Tähän käyttöön liittyy samat erityispiirteet ja edulliset suoritusmuodot kuin mitä on edellä esitetty keksinnön mukaisen paperin valmistusmenetelmän kuvaukseen yhteydessä.

## Esimerkit

DDJ kokeiden suorituksen yleisperiaate:

Käytetty sulppu rakennettiin paperitehtaalta otetusta kuitunäytteestä, täyteaineesta sekä laimennusvedestä. Laimennusvetenä käytettiin pääasiassa paperikoneelta otet-

5 tua kirkassuodosta. Sulpun pH säädettiin halutuksi.

Täyteaine käsiteltiin lietteenä halutulla määrällä tutkittavaa tehoainetta ennen täyteaineen lisäämistä sulppuun. Annostusmääräät on ilmoitettu annostellun aineen tehoaineen määränä täyteaineen kuiva-ainepainoa kohti, yksikkönä g/t (täyteainetta). Tutkittava aine lisättiin täyteaineeseen laimeana vesilietteenä.

10 Retentiokokeet tehtiin Dynamic Drainage Jar (DDJ) -laitteistolla. Kokeissa käytettiin seuraavaa, vaiheittaista suoritustapaa:

1. Ajanhetkellä 0 s sekoitusnopeuden ollessa 1500 rpm kaadettiin sulppunäyte (500 ml) astiaan.

2. Ajanhetkellä 10 s polymeeri annosteltiin sulpun sekaan.

15 3. Ajanhetkellä 45 s kerättiin suodosnäyte, 100 ml.

Käytetty viira oli DDJ-viira 125P, jossa reiät olivat 200 meshiä. Polymeeri oli Kemiira Chemicalsin kationinen polyakryyliamidi, joka on akryyliamidin ja akryloyylioksietyyltrimetyyliammoniumkloridin kopolymeeri, ja jonka varaus on n. 1 mekv/g ja molekyylipaino 7 mg/mol (PAM1). Polymeerin annostusmääräät on ilmoitettu annostellun aineen määränä sulpun kuiva-ainepainoa kohti, yksikkönä g/t.

20 Kokonaissakeudet massoista ja suodosvesistä tehtiin suodattamalla kiintoaine erilieen ja kuivaamalla se lämpökaapissa 100-105 °C:n lämpötilassa. Täyteainesakeudet sulpuista ja suodosvesistä tehtiin polttamalla lämpökaapissa kuivatut näytteet lämpötilassa 525 °C 3 tuntia.

## 25 Esimerkki 1

Esimerkki 1 kuvaaa, kuinka eräs synteettinen, kolloidinen metallisilikaatti, Laponite RD toimii erilaisten täyteaineiden kanssa.

Kokeet tehtiin DDJ-kokeina. Sulppujen kuituina olivat valkaistut mänty- ja koivusellut, joita käytettiin kuivapainosuhTEESSA 1:2. Täyteaineina käytettiin

- saostettua kalsiumkarbonaattia, PCC, joka otettiin lietteenä samalta tehtaalta kuin sellutkin,
- jauhettua kalsiumkarbonaattia, GCC, kauppanimeltään Mikhart 2, valmistaja Provencale S.A. ja

5 - titaanidioksidia,  $TiO_2$ , kauppanimeltään Kemira RDDI, valmistaja Kemira Chemicals Oy.  $TiO_2$ :ta käytettiin seoksena yhdessä GCC:n kanssa painosuhteessa  $GCC:TiO_2 = 80:20$ .

10 Sulppujen laimentamiseen käytettiin hienopaperikoneelta otettua kirkassuodosta saakseen 10 g/l asti, minkä jälkeen tehtiin lopullinen laimennus ionivaihdetulla veden lä testaussaakseen.

Täyteaine käsiteltiin eri määrellä tutkittavaa ainetta, joka tässä esimerkissä oli syntetinen, kolloidinen metallisilikaatti, jonka vallitseva kationi on magnesium, kauppanimeltään Laponite RD, valmistajana Laporte (nykyisin Rockwood). Laponite RD:n partikkeli koko on noin 25 nm ja ominaispinta-ala (BET) noin  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ .

15 Jokaiselle Laponite RD:n annostustasolle tehtiin oma sulppu. Polymeerin (PAMI) annostus oli 400 g/t. Laponite RD lisättiin täyteaineeseen 0,5 % lietteenä. Kokeet ovat kahden rinnakkaiskokeen keskiarvoja.

Tulokset kokeista eri täyteaineilla on kerätty taulukkoon 1.

### Taulukko 1

20 Täyteaine- ja kokonaisretentiotulokset hienopaperimassalla käsiteltäessä täyteainetta ennen sulppuun lisäämistä eri määrellä ainetta Laponite RD.

Täyteaine	Laponite RD g/t (täyteaine- netta)	Sulpun kon- konaissa- keus g/l	Sulpun täy- teainesake- us g/l	Sulpun pH	Täyteainere- tentio, %	Kokonaisre- tentio, %
PCC	0 (referenssi)	8,4	3,4	8,0	11,9	60,5
PCC	500	8,4	3,3	8,0	13,3	61,6
PCC	1000	8,3	3,4	8,1	15,9	63,1
PCC	3000	8,4	3,3	8,0	16,6	63,4
GCC	0 (referenssi)	8,3	3,4	8,0	15,7	62,9
GCC	500	8,5	3,4	8,0	19,4	64,2
GCC	1000	8,5	3,3	8,0	20,0	64,3
GCC	3000	8,6	3,4	8,0	20,6	64,3
GCC	5000	8,4	3,3	8,1	20,5	64,5
GCC/ $TiO_2$ 80/20	0 (referenssi)	9,2	4,3	8,0		54,1
GCC/ $TiO_2$ 80/20	500	9,6	4,3	8,0		58,5
GCC/ $TiO_2$ 80/20	1000	9,6	4,2	8,1		61,4
GCC/ $TiO_2$ 80/20	3000	9,7	4,2	8,1		63,2

Tämä esimerkki osoittaa selvästi, että sekä täyteaineen retentio että kokonaisretentio selkeästi paranevat, kun täyteaineen mukaan annostellaan Laponite RD. Lisäksi retentio parantuminen on pääsääntöisesti sitä suurempaa, mitä suurempi on Laponite RD:n annostus.

### Esimerkki 2

Esimerkki 2 kuvaaa synteettisen, kolloidisen metallisilikaatin, Laponite RD:n, toimintaa, kun sulpussa on mukana mekaanista massaa.

Kokeet tehtiin DDJ-kokeina. Käytettiin kahta eri sulpputyyppiä:

10 Korkeamman pH:n sulppuun käytettiin peroksidivalkaistua kuumahierrettä (TMP) ja valkaistua mäntysellua. Näitä käytettiin kuivapainosuhteessa 4:1.

Sulpun laimentamiseen käytettiin neutraalissa (pH noin 7,5) ajavalta paperikoneelta, joka käyttää mekaanista massaa, otettua kirkassuodosta, jolla sulppu laimennettiin sakeuteen 10 g/l asti, minkä jälkeen tehtiin lopullinen laimennus ionivaihdetulla vedellä testaussakeuteen.

Matalamman pH:n sulppuun käytettiin ditioniittivalkaistua kuumahierrettä (TMP) ja valkaistua mäntysellua. Näitä käytettiin kuivapainosuhteessa 4:1. Sulpun laimentamiseen käytettiin happamassa (pH noin 5) ajavalta paperikoneelta, joka käyttää mekaanista massaa, otettua kirkassuodosta, jolla sulppu laimennettiin sakeuteen 10 g/l asti, minkä jälkeen tehtiin lopullinen laimennus ionivaihdetulla vedellä testaussakeuteen.

Täyteaineena käytettiin sekä korkean että matalan pH:n sulpussa kaoliinia, kauppanimeltään Intramax. Se käsiteltiin eri määriillä tutkittavaa ainetta, joka tässä esimerkissä oli synteettinen, kolloidinen metallisilikaatti, jonka vallitseva kationi on magnesium, kauppanimeltään Laponite RD, valmistajana Laporte (nykyisin Rockwood).

Jokaiselle Laponite RD:n annostustasolle tehtiin oma sulppu. Polymeerin (PAM1) annostus oli 400 g/t. Laponite RD lisättiin täyteaineeseen 0,5 % lietteenä. Kokeet ovat kahden rinnakkaiskokeen keskiarvoja.

30 Tulokset kokeista eri täyteaineilla on kerätty taulukkoon 2.

## Taulukko 2

Täyteaine- ja kokonaisretentiotulokset mekaanista massaa sisältävillä sulpuilla kahdessa eri pH:ssa käsiteltäessä täyteainetta ennen sulppuun lisäämistä eri määriillä ainetta Laponite RD.

Laponite RD g/t (täyteainetta)	Sulpun konnaissakeus, g/l	Sulpun täyteainesakeus, g/l	Sulpun pH	Täyteainerentio, %	Kokonaisretentio, %
0 (referensi)	7,9	3,0	7,6	16,4	55,3
500	7,9	3,0	7,6	17,6	57,2
1000	8,0	3,0	7,6	17,7	57,4
0 (referensi)	7,9	3,2	5,1	14,5	51,5
500	8,0	3,2	5,0	15,5	51,8
1000	8,0	3,2	5,0	14,9	52,1

5

Tämä esimerkki osoittaa selvästi, että sekä täyteaineen retentio että kokonaisretentio paranevat, vaikka eivät yhtä selvästi kuin hienopaperimassalla, kun täyteaineen mukaan annostellaan Laponite RD. Lisäksi retention parantuminen on pääsääntöisesti sitä suurempaa, mitä suurempi on Laponite RD:n annostus.

## 10 Esimerkki 3

Esimerkki 3 kuvaaa, että muunkin typpiset kolloidiset silika- ja silikaattipartikkelit toimivat retention parantajana, kun täyteaine käsitellään niillä ennen täyteaineen lisäämistä sulppuun.

Kokeet tehtiin DDJ-kokeina. Sulppujen kuituina oli valkaistut mänty- ja koivuselut, joita käytettiin kuivapainosuhessa 1:2. Täyteaineena käytettiin jauhettua kaliumkarbonaattia, GCC, kauppanimeltään Mikhart 2, valmistaja Provencale S.A.

15 Sulppujen laimentamiseen käytettiin hienopaperikoneelta otettua kirkassuodosta saauteen 10 g/l asti, minkä jälkeen tehtiin lopullinen laimennus ionivaihdetulla vellällä testaussakeuteen. Käytetty kirkassuodos oli peräisin samalta paperikoneelta, vaikkakin eri aikaan otettu, kuin esimerkissä 1, joten sulppujen pH oli noin 8.

20 Täyteaine käsiteltiin eri määriillä tutkittavaa ainetta, jotka tässä esimerkissä olivat

- bentoniitti, jonka suurin ainesosa on montmorillonitiitti, kauppanimeltään Altonit SF, toimittaja Kemira Chemicals Oy, lisättiin täyteaineeseen 0,2 % lietteenä. Altonit SF:n ominaispinta-ala kuivana (BET) on noin  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  ja märkänä noin  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ ,

- poltettu silika (fumed silica), kauppanimeltään Aerosil MOX 170, valmistaja Degussa, lisättiin täyteaineeseen 0,2 % lietteenä. Aerosil MOX 170:n partikkelikoko on noin 15 nm ja ominaispinta-ala (BET) noin 170 m<sup>2</sup>/g

5 - strukturoitu silikasooli, kauppanimeltään BMA 780, valmistaja Akzo Nobel, lisättiin täyteaineeseen 3 % soolina laimennettuna tehoaineepitoisuuden 8 % mukaan. BMA 780:n partikkelikoko ei tarkasti tiedetä, mutta sen oletetaan olevan alle 10 nm.

10 - strukturoimaton silikasooli, kauppanimeltään Vinsil 515, valmistaja Kemira Chemicals, Inc., lisättiin täyteaineeseen 3 % soolina laimennettuna tehoaineepitoisuuden 15 % mukaan. Vinsil 515:n partikkelikoko on noin 5 nm ja ominaispinta-ala noin 600 m<sup>2</sup>/g.

Jokaiselle annostustasolle tehtiin oma sulppu. Polymeerin (PAM1) annostus oli 400 g/t. Kokeet ovat kahden rinnakkaiskokeen keskiarvoja.

Tulokset kokeista on kerätty taulukkoon 3.

### Taulukko 3

Täyteaine- ja kokonaisretentiotulokset hienopaperimassalla käsiteltäessä täyteainetta ennen sulppuun lisäämistä eri määrellä eri tyypisiä kolloidisia silika- tai silikaattipohjaisia partikkeleita

Täyteaineeseen lisätty aine	Täyteaineeseen lisätyn aineen annostus, g/t (täyteainetta), tehoaineena	Sulpun kokonaissakeus g/l	Sulpun täyteainesakeus, g/l	Täyteainerentio, %	Kokonaisrentio, %
Altonit SF	0 (referenssi)	8,1	3,7	3,1	52,8
Altonit SF	1000	8,0	3,5	14,6	58,8
Altonit SF	3000	8,1	3,6	16,8	60,4
Altonit SF	5000	8,2	3,6	17,2	60,8
Altonit SF	10000	8,2	3,6	17,6	60,4
Aerosil MOX 170	0 (referenssi)	8,1	3,7	3,1	52,8
Aerosil MOX 170	1000	7,5	3,5	10,1	54,7
Aerosil MOX 170	3000	8,0	3,6	15,1	58,9
Aerosil MOX 170	5000	8,1	3,5	16,4	60,3
Aerosil MOX 170	10000	7,9	3,5	16,9	59,2
BMA 780	0 (referenssi)	8,2	3,4	5,4	57,4
BMA 780	500	8,0	3,5	12,6	58,4
BMA 780	1000	7,8	3,6	15,5	58,3
BMA 780	3000	7,9	3,6	16,8	59,5
BMA 780	5000	8,0	3,6	17,7	60,7
Vinsil 515	0 (referenssi)	8,2	3,4	5,4	57,4
Vinsil 515	500	7,8	3,4	10,0	56,7
Vinsil 515	1000	7,8	3,5	11,4	57,9
Vinsil 515	3000	8,0	3,5	17,3	61,3
Vinsil 515	5000	8,2	3,6	17,6	60,0

5

Tämä esimerkki osoittaa selvästi, että sekä täyteaineen retentio että kokonaisretentio selkeästi paranevat, kun täyteaineen mukaan annostellaan erilaisia kolloidisia silika- tai silikaattipohjaisia partikkeleita. Lisäksi retention parantuminen on pääsääntöisesti sitä suurempaa, mitä suurempi on käytettävän partikkelin annostus.

### 10 Esimerkki 4

Esimerkki 4 kuvaaa, kuinka erityyppiset kolloidiset silika- ja silikaattipartikkelit toimivat retention parantajana, kun täyteaine käsitellään niillä ennen täyteaineen lisäämistä sulppuun, silloinkin, kun sulppu sisältää mekaanista massaa.

Kokeet tehtiin DDJ-kokeina.

15 Massoina käytettiin peroksidivalkaistua kuumahirrettä (TMP) ja valkaistua mäntysellua. Näitä käytettiin kuivapainosuhdeessa 4:1. Täyteaineena käytettiin kaoliinia,

kauppanimeltään Intramax. Sulpun laimentamiseen käytettiin neutraalissa (pH noin 7,5) ajavalta paperikoneelta, joka käyttää mekaanista massaa, otettua kirkassuodosta, jolla sulppu laimennettiin sakeuteen 10 g/l asti, mikä jälkeen tehtiin lopullinen laimennus ionivaihdetulla vedellä testaussakeuteen.

5 Täyteaine käsiteltiin eri määillä tutkittavaa ainetta, jotka tässä esimerkissä olivat samat kuin esimerkissä 3 kuvatut.

Jokaiselle annostustasolle tehtiin oma sulppu. Sulppujen pH oli 7,5. Polymeerin (PAM1) annostus oli 400 g/t. Kokeet ovat kahden rinnakkaiskokeen keskiarvoja.

Tulokset kokeista on kerätty taulukkoon 4.

#### 10 Taulukko 4

Täyteaine- ja kokonaisretentiotulokset mekaanista massaa sisältävillä sulpuilla käsiteltäessä täyteainetta ennen sulppuun lisäämistä eri määillä eri tyypisiä kolloidisia silikaattipohjaisia partikkeleita

Täyteaineeseen lisätty aine	Täyteaineeseen lisätyn aineen annostus, g/t (täyteainetta), tehoaineena	Sulpun kokonaissakeus g/l	Sulpun täyteainesakeus, g/l	Täyteainerenttio, %	Kokonaisrenttio, %
Altonit SF	0 (referenssi)	8,0	2,5	19,4	58,0
Altonit SF	500	8,1	2,5	21,9	60,1
Aerosil MOX 170	0 (referenssi)	8,0	2,5	19,4	58,0
Aerosil MOX 170	1000	7,9	2,5	21,3	60,2
Aerosil MOX 170	3000	7,9	2,5	21,7	60,6
BMA 780	0 (referenssi)	8,0	2,6	22,0	60,9
BMA 780	500	8,1	2,6	24,9	62,1
BMA 780	1000	8,1	2,6	26,0	62,2
Vinsil 515	0 (referenssi)	8,0	2,6	22,0	
Vinsil 515	1000	8,2	2,5	22,8	
Vinsil 515	3000	8,3	2,6	23,3	

15 Tämä esimerkki osoittaa selvästi, että sekä täyteaineen retentio että kokonaisretentio selkeästi paranevat myös silloin, kun sulpussa on mukana mekaanista massaa, kun täyteaineen mukaan annostellaan erilaisia kolloidisia silika- tai silikaattipohjaisia partikkeleita. Lisäksi retentio on pääsääntöisesti sitä suurempaa, mitä suurempi on käytettävän partikkelin annostus.

### Esimerkki 5

Esimerkissä kuvataan, kuinka Laponite RD -metallisilikaatti toimii retentiota parantavasti, kun kokeet tehdään toisenlaisella koejärjestelyllä. Siten osan täyteaineesta sisältävään sulppuun lisätään toinen osa täyteaineesta, joka on käsitetty kolloidisilla silika- ja silikaattipartikkeleilla.

Retentiokokeet tehtiin Moving Belt Former -simulaattorilla. Käytetty sulppu oli mekaanista massaa käytävältä paperikoneelta otettua perälaatikkoon menevää sulppua. Sulppunäyte otettiin juuri ennen retentioainelisäyksiä. Käsitettyä sulpuna pääkomponentit olivat kuumahierre (TMP), mäntysellu ja täyteaineet, joista pääosan muodostti kaoliini. Sulpuna sakeus ennen lisäyksiä oli 12 g/l ja sulpuna kuivaaineen täyteaineepitoisuus 56 %.

Tehtiin neljä erilaista sulppua. Sulppuihin lisättiin neljää erilaista titaanidioksidiliettää, joiden avulla sulppujen sakeus nostettiin arvoon 13,2 g/l. Kahta titaanidioksidiliettää oli käsitetty Laponite RD:llä annostasolla 4 kg/t (täyteaine) ja kahta ei ollenkaan. Titaanidioksidit olivat Kemira 920, valmistaja Kemira Chemicals Oy, ja Kemira RDE2, valmistaja Kemira Chemicals Oy. Tällaisia sulppuja käytettiin 333 g per koe. Sulppujen pH oli noin 5. Sulput on tarkemmin kuvattu taulukossa 5.

Vakuumitaso, johon pyrittiin arkin läpi ilmaa virratettaessa, oli -25 kPa. Tehollinen imuaika oli 250 ms. Sulpuna lämpötila kokeiden aikana oli 50 °C. Sekoitusnopeus oli 2000 rpm. Polymeerit annosteltiin 10 s ennen rainan suotuttamista. Arkeista mitattiin ilmastoitu neliömassa, jonka avulla laskettiin kokonaisretentio.

Polymeereina käytettiin PAM1:tä sekä PAM2:ta, joka on kationinen polyakryyliamidi, jonka varaus on n. 2 mekv/g ja molekyylipaino n. 5 Mg/mol, valmistajana Kemira Chemicals Oy.

Tulokset on kuvattu taulukossa 5.

## Taulukko 5

## Laponite RD:n titaanidioksidin retentiota parantava vaikutus

Koe n:o	TiO <sub>2</sub> -laatu	Laponite RD annostus, g/t (täyteaine)	Polymeeri	Polymeerin annostus, g/t	Arkin neliömassa g/m <sup>2</sup>	Kokonaisretentio, %	TiO <sub>2</sub> :n osuus paperin tuhkassa, %
1	Kemira 920	0	PAM2	400	70,9	58,1	13,4
2	Kemira 920	4000	PAM2	400	77,8	63,7	15,6
3	Kemira 920	0	PAM1	200	59,7	48,9	
4	Kemira 920	4000	PAM1	200	66,5	54,5	
5	Kemira 920	0	PAM1	400	71,3	58,4	
6	Kemira 920	4000	PAM1	400	80,9	66,3	
7	Kemira 920	0	ei polym.	ei polym.	36,0	29,5	3,9
8	Kemira 920	4000	ei polym.	ei polym.	40,3	33,0	8,2
9	Kemira RDE2	0	PAM2	400	75,0	61,4	14,3
10	Kemira RDE2	4000	PAM2	400	76,9	63,0	15,0
11	Kemira RDE2	0	PAM1	200	62,0	50,7	
12	Kemira RDE2	4000	PAM1	200	64,4	52,7	
13	Kemira RDE2	0	PAM1	400	75,1	61,5	
14	Kemira RDE2	4000	PAM1	400	79,0	64,7	
15	Kemira RDE2	0	ei polym.	ei polym.	40,2	33,0	6,7
16	Kemira RDE2	4000	ei polym.	ei polym.	41,1	33,6	8,5

5 Kokeista nähdään, että aina kun titaanidioksidissa on ollut mukana Laponite RD, on arkki muodostunut korkeampaan neliömassaan, vaikka käytetty sulppuannos on ollut sama kaikissa. Tämä johtuu siitä, että Laponite RD on tehostanut täyteaineiden, myös jo sulpussa aiemmin olleiden, retentoitumista. Huomattavaa on, että Laponite RD on parantanut retentiota myös niissä tapauksissa, joissa retentiopolymeeriä ei ole käytetty ollenkaan (vertailukokeet n:o 7 ja 8 sekä 15 ja 16).

10 Verrattaessa esimerkin kokeita 4-6 voidaan arvioida, että retentiotaso 58,4 %, mikä saavutetaan PAM1:n annostutasolla 400 g/t silloin, kun Kemira 920:ta ei ole käsitelty Laponite RD:llä, saavutetaan PAM1:n annostutasolla noin 270 g/t, kun Kemira 920:tä on käsitelty Laponite RD:llä. Vastaavasti verrattaessa kokeita 12-14 voidaan arvioida, että sama retentiotaso 61,5 %, mikä saavutetaan PAM 1:n annostutasolla 400 g/t silloin, kun Kemira RDE2:ta ei ole käsitelty Laponite RD:llä, saavutetaan PAM1:n annostutasolla noin 350 g/t, kun Kemira RDE2:ta on käsitelty Laponite RD:llä.

15 Arkeissa, joista määritettiin tuhkausen jälkeen tuhkan titaanidioksidipitoisuus röntgenfluoresenssimenetelmällä, havaittiin tuhkassa korkeampi titaanidioksidipitoisuus aina silloin, kun titaanidioksidissa oli ollut mukana Laponite RD. Tämä osoittaa myös Laponite RD:n titaanidioksidin retentiota parantavan vaikutuksen.

20

### Esimerkki 6

Esimerkissä kuvataan, kuinka Laponite RD -metallisilikaatti toimii sekä retentiota että optista tehokkuutta parantavasti.

5 Kokeet tehtiin Moving Belt Former -simulaattorilla esimerkissä 5 kuvatuilla ajoparametreilla. Nyt kuitenkin käytetty sulppu rakennettiin mekaanista massaa käytävältä paperikoneelta otetusta konesäiliömassasta, jonka täyteaineepitoisuus oli noin 25 %, ja saman paperikoneen kirkassuodoksesta. Massaan lisättiin saman paperikoneen käyttämää täyteaineita, joista pääosa on kaoliinia, sekä titaanidioksidia, Kemira 920, ja kalsinoitua kaoliinia, joka oli otettu samalta paperikoneelta, siten, että sulpun kuiva-aineen lopullinen täyteaineepitoisuus oli noin 55 %, josta noin 7,5 %-yksikköä oli kalsinoitua kaoliinia ja noin 7,5 %-yksikköä titaanidioksidia.

10

15

Titaanidioksidia ja kalsinoitu kaoliini sekoitettiin keskenään lietteinä 30 min ennen niiden lisäämistä sulppuun. Tehtiin kaksi sulppua, joista toiseen käytettiin titaanidioksidia, johon oli lisätty 4 kg/t (täyteaine) Laponite RD:tä, ja toiseen ei ollut Laponite RD -lisäystä tehty ollenkaan.

Sulppujen sakeus täyteainelisäysten jälkeen oli 13,2 g/l, josta sulput laimennettiin käyttösakeuteen noin 10 g/l vesijohtovedellä. Sulppujen pH oli noin 6. Polymeerina oli PAM2.

Tulokset on kuvattu taulukossa 6.

### 20 Taulukko 6

Laponite RD:n titaanidioksidin retentiota ja optista tehokkuutta parantava vaikutus

TiO <sub>2</sub> :n mukana Laponite RD	Polymeerin annostus, g/t	Ilmastoituneen arkin neliömassa, g/m <sup>2</sup>	Arkin ISO-valeus arkin päälyspuolelta mitattuna, %	Arkin ISO-valeus arkin viirapuolelta mitattuna, %
ei	180	57,2	77,0	75,2
ei	225	59,7	78,2	76,0
ei	270	61,9	78,6	76,2
ei	315	62,7	78,7	76,7
ei	349	65,2	79,1	76,9
on	124	56,7	78,1	76,3
on	163	60,0	79,0	76,8
on	203	62,7	79,3	77,2
on	242	64,0	79,5	77,8
on	282	66,7	80,1	78,2

Tuloksista näkee ensinnäkin edelleen sen, että samalla polymeerin annostustasolla saadaan painavampi arkki silloin, kun käytetty titaanidioksiidi oli käsitelty Laponite RD:llä. Tämä johtuu Laponite RD:n täyteaineiden retentiota parantavasta vaikutuksesta. Lisäksi kun tarkastellaan arkkeja, havaitaan, että samalla neliömassatasolla saadaan arkkiin korkeampi vaaleus silloin, kun käytetty titaanidioksiidi oli käsitelty Laponite RD:llä. Tämä johtuu titaanidioksidin paremmasta retentoitumisesta arkkiin Laponite RD:n vaikutuksesta.

### Esimerkki 7

Esimerkki 7 kuvaaa, kuinka eräs synteettinen, kolloidinen metallisilikaatti, Laponite RD toimii täyteaineen retentiota parantavasti jopa silloin, kun retentioainetta ei käytetä ollenkaan.

Kokeet tehtiin DDJ-kokeina yleisperiaatteen mukaan, mutta retentiopolymeeriä ei käytetty ollenkaan. Sulppujen kuituina oli valkaistut mänty- ja koivusellu, joita käytettiin kuivapainosuhheetessa 1:2. Täyteaineina käytettiin jauhettua kalsiumkarbonaattia, GCC, kauppanimeltään Mikhart 2, valmistaja Provencal S.A.

Sulppujen laimentamiseen käytettiin hienopaperikoneelta otettua kirkassuodosta sakeuteen 10 g/l asti, jonka jälkeen tehtiin lopullinen laimennus ionivaihdetulla vedellä testaussakeuteen.

Kokeet tehtiin kahdella muuten samanlaisella sulpulla, mutta toisen sulpun täyteaine esikäsiteltiin tutkittavalla aineella ennen täyteaineen lisäystä sulppuun. Täyteaine käsiteltiin synteettisellä, kolloidisella metallisilikaatilla, jonka vallitseva kationi on magnesium, kauppanimeltään Laponite RD, valmistajana Laporte (nykyisin Rockwood). Laponite RD:n partikkelikoko on noin 25 nm, ja ominaispinta-ala (BET) noin  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ . Käytetty Laponite RD määrä oli 3 kg/t (täyteaine).

Tulokset kokeista eri täyteaineilla on kerätty taulukkoon 7. Koetulokset ovat kahden rinnakkaiskokeen keskiarvoja.

**Taulukko 7** Täyteaine- ja kokonaisretentiotulokset hienopaperimassalla käsiteltäessä täyteainetta ennen sulppuun lisäämistä aineella Laponite RD.

Laponite RD g/t (täyteainetta)	Sulpun koko- naissakeus, g/l	Sulpun täyteai- nesakeus, g/l	Sulpun pH	Täyteainereten- tio, %	Kokonaisreten- tio, %
0 (referenssi)	7,9	3,1	8,0	4,4	57,2
3000	7,9	3,2	8,0	16,1	43,9

5 Tämä esimerkki osoittaa selvästi, että sekä täyteaineen retentio että kokonaisretentio selkeästi paranevat, kun täyteaineen mukaan annostellaan Laponite RD, vaikka kokeissa mukana ei käytetä retentiopolymeeria ollenkaan.

#### Esimerkki 8

10 Esimerkki 8 vertailee mikropartikkelin käyttötapaa siten, kun se käytetään keksinnön mukaisesti ja siten, kun se käytetään tunnetun tekniikan mukaisesti.

Kokeet tehtiin DDJ-kokeina yleisperiaatteen mukaan, mutta annostussekvenssinä käytettiin seuraavaa annostustapaa:

1. Ajan hetkellä 0 s sekoitusnopeuden ollessa 1500 rpm kaadettiin sulppunäyte (500 ml) astiaan.
- 15 2. Ajan hetkellä 10 s annosteltiin kemikaali ANN1 sulpun sekaan.
3. Ajan hetkellä 35 s annosteltiin kemikaali ANN2 sulpun sekaan.
4. Ajan hetkellä 45 s kerättiin suodosnäyte, 100 ml.

Mikropartikkeli tunnetun tekniikan mukaisessa käyttötavassa lisättiin sulppuun annospaikassa ANN2 0,4 % lietteenä.

20 Sulppujen kuituina oli valkaistut mänty- ja koivusellu, joita käytettiin kuivapainosuhTEESSA 1:2. Täyteaineina käytettiin jauhettua kalsiumkarbonaattia, GCC, kauppanimeltään Mikhart 2, valmistaja Provencal S.A.

Sulppujen laimentamiseen käytettiin hienopaperikoneelta otettua kirkassuodosta sa-keuteen 10 g/l asti, jonka jälkeen tehtiin lopullinen laimennus ionivaihdetulla vedel-lä testaussakeuteen.

Kokeet tehtiin kahdella muuten samanlaisella sulpulla, mutta toisen sulpun täyteai-ne esikäsiteltiin tutkittavalla aineella ennen täyteaineen lisäystä sulppuun. Täyteaine käsiteltiin synteettisellä, kolloidisella metallisilikaatilla, jonka vallitseva kationi on magnesium, kauppanimeltään Laponite RD, valmistajana Laporte (nykyisin Rockwood). Laponite RD:n partikkelikoko on noin 25 nm ja ominaispinta-ala (BET) noin  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ . Käytetty Laponite RD määrä oli 3 kg/t (täyteaine).

10 Tulokset kokeista kahdella mikropartikkelin käyttötavalla on kerätty taulukkoon 8. Koetulokset ovat kahden rinnakkaiskokeen keskiarvoja.

**Taulukko 8** Täyteaine- ja kokonaisretentiotulokset hienopaperimassalla, kun mikropartikkelia käytetään keksinnön mukaisella ja tunnetun tekniikan mukaisella tavalla

Laponite RD g/t (täyte-ainetta)	Kemi-kaali ANN1	ANN1 an-nostus, g/t kuivaa sulppua	Kemiakaali ANN2	ANN2 an-nostus, g/t kuivaa sulppua	Sulpun kokona-isakeus, g/l	Sulpun täy-teainesake-us, g/l	Sulpun pH	Täyteai-neren-tio, %	Kokonais-retentio, %
0 (tunne-tun tek-niikan mukai-nen)	PAM1	200	Laponite RD	1200(*)	7,9	3,1	8,0		
0	PAM1	300	Laponite RD	1200	7,9	3,1	8,0	4,7	58,0
0	PAM1	400	Laponite RD	1200	7,9	3,1	8,0	16,1	61,9
3000 (keksin-nön mu-kainen)	-	-	PAM1	200	7,9	3,2	8,0	21,3	67,2
3000	-	-	PAM1	300	7,9	3,2	8,0	18,2	64,1
3000	-	-	PAM1	400	7,9	3,2	8,0	19,8	66,9
								26,6	67,5

15

\*)vastaa kokeissa käytettyllä täyteaine/kitu-suhteella annosmäärää 3000 g/t (täyte-aine) annosteltuna suoraan täyteaineeseen

Tämä esimerkki osoittaa selvästi, kun verrataan toisiinsa tuloksia, joissa on käytetty samoja määriä retentiopolymeeriä, että mikropartikkelin Laponite RD käyttö kek-sinnön mukaisella tavalla on edullisempi kuin tunnetun tekniikan mukainen käyttö-tapa.

20

### Esimerkki 9

Esimerkki 9 vertailee mikropartikkelin käyttötapaa siten, kun se käytetään eksinnön mukaisesti ja siten, kun se käytetään tunnetun tekniikan mukaisesti. Esimerkissä käytettiin eri mikropartikkelia kuin esimerkissä 8.

5 Kokeet tehtiin DDJ-kokeina kuten esimerkissä 8 mutta mikropartikkelina tunnetun tekniikan mukaisessa käyttötavassa oli bentoniitti, jonka suurin ainesosa on montmorilloiniitti, kauppanimeltään Altonit SF, toimittaja Kemira Chemicals Oy. Altonit SF:n ominaispinta-ala kuivana (BET) on noin  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ , ja märkänä noin  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ .

10 Mikropartikkeli tunnetun tekniikan mukaisessa käyttötavassa lisättiin sulppuun annospaikassa ANN2 0,5 % lietteenä.

Tulokset kokeista on kerätty taulukkoon 9. Koetulokset ovat kahden rinnakkaiskokeen keskiarvoja.

**Taulukko 9** Täyteaine- ja kokonaisretentiotulokset hienopaperimassalla, kun mikropartikkelia käytetään eksinnön mukaisella ja tunnetun tekniikan mukaisella tavalla

Laponite RD g/t (täyteainetta)	kemikaali ANN1	ANN1 annostus, g/t kuivaa sulppua	kemikaali ANN2	ANN2 annostus, g/t kuivaa sulppua	Sulpun kokonaissakeus, g/l	Sulpun täyteaine-sakeus, g/l	Sulpun pH	Täyteaine-retentio, %	Kokonais-retentio, %
0 (tunnetun tekniikan mukainen)	PAM1	200	Altonit SF	1000	7,9	3,1	8,0		
0	PAM1	300	Altonit SF	1000	7,9	3,1	8,0	10,1	59,6
3000 (eksinnön mukainen)	-	-	PAM1	200	7,9	3,2	8,0	17,0	63,5
3000	-	-	PAM1	300	7,9	3,2	8,0	18,2	64,1
								19,8	66,9

Tämäkin esimerkki osoittaa selvästi, että mikropartikkelin käyttö eksinnön mukaisella tavalla on edullisempi tapa.

## Patenttivaatimuksset

1. Menetelmä paperin valmistamiseksi, jossa täyteainetta esikäsitellään ja suspendoidaan vesilietteeksi, saatu vesiliete yhdistetään selluloosakuituja sisältäväan vesisuspensioon massasulpuun muodostamiseksi, saatu massasulppu käsitellään ainakin kationisella retentioaineella, ja käsitelty massasulppu suotautetaan ja kuivataan paperiksi, **tunnettua** siitä, että täyteainetta esikäsitellään epäorgaanisilla kolloidisilla partikkeleilla, joiden keskimääräinen partikkelikoko vedessä on alle 100 nm.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettua** siitä, että täyteainetta käsitellään epäorgaanisilla kolloidisilla partikkeleilla siten, että täyteainehiukkasten pinta muodostuu ainakin osittain epäorgaanisista kolloidisista partikkeleista.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettua** siitä, että täyteainetta esikäsitellään epäorgaanisilla anionisilla kolloidisilla partikkeleilla.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, **tunnettua** siitä, että anionisten kolloidisten partikkeli materiaali on synteettinen silikaatti ja/tai hektoriitti.
5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, **tunnettua** siitä, että anionisten kolloidisten partikkeli materiaali on smektiitti- tai montmorillonitiipohjainen (bentoniitti)silikaatti.
6. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, **tunnettua** siitä, että anionisten kolloidisten partikkeli materiaali on kolloidinen silikasooli ja/tai polypiihappo.
7. Patenttivaatimuksen 3 tai 4 mukainen menetelmä, **tunnettua** siitä, että anionisten kolloidisten partikkeli materiaali on synteettisiin silikaatteihin kuuluva kolloidinen metallisilikaatti, jonka vallitseva kationi edullisesti on magnesium.
8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettua** siitä, että epäorgaanisten kolloidisten partikkeli keskimääräinen halkaisija on välillä 1-80 nm, edullisesti välillä 1-50 nm, edullisimmin välillä 1-25 nm.
9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettua** siitä, että epäorgaanisten kolloidisten partikkeli muodostaman jauheen ominaispinta-ala (BET) on välillä 30-1000 m<sup>2</sup>/g, edullisesti välillä 100-1000 m<sup>2</sup>/g.
- 30 10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettua** siitä, että täyteainetta esikäsitellään epäorgaanisten kolloidisten partikkeli määrellä, joka

on välillä 50-10000 g/t, edullisesti välillä 500-5000 g/t, laskettuna kuivan täyteaineen kokonaismääärästä.

11. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettua siitä, että koko massasulppuun tarkoitettu täyteainemäärä esikäsitellään epäorgaanisilla kolloidisilla partikkeleilla.**
12. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettua siitä, että vain osa massasulppuun tarkoitetusta täyteainemäärästä esikäsitellään epäorgaanisilla kolloidisilla partikkeleilla, toisen osan edullisesti ollessa selluloosan vesisuspensiolla.**
- 10 13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, **tunnettua siitä, että epäorgaanisten kolloidisten partikkeleiden paino-osuus niiden ja täyteainemäärään esikäsiteltävän osan yhteispainosta on välillä 0,5-20 kg/t, edullisesti välillä 1-10 kg/t.**
14. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettua siitä, että täyteaine käsitellään yhdistämällä epäorgaanisten kolloidisten partikkelienv liete tai sooli ja täyteaineen liete.**
- 15 16. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, **tunnettua siitä, että epäorgaanisten kolloidisten hiukkasten lietteen tai soolin väkevyys on 0,5-30 %, edullisesti 1-10 %.**
- 20 17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, **tunnettua siitä, että epäorgaaninen hiukkasmainen aine on valittu ryhmästä, johon kuuluvat kaoliini, kalsinoitu kaoliini, kalsiumkarbonaatti, talkki, titaanidioksiidi, kalsiumsulfaatti, synteettiset silikaatti- ja alumiinihydroksiditäyteaineet ja näiden seokset.**
- 25 18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, **tunnettua siitä, että epäorgaaninen hiukkasmainen aine on titaanidioksiidi.**
19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, **tunnettua siitä, että titaanidioksidin keskimäääräinen partikkelin halkaisija on välillä 150-350 nm, edullisemmin noin 200 nm.**

20. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että täyteaineen kokonaismäärä on 10-60 %, edullisesti 20-50 %, massasulpun kuivapainosta laskettuna.
21. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, et-  
5 tä täyteaineen vesilietteen väkevyys on 5-70 %, edullisesti 20-50 %.
22. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, et-  
tä selluloosan vesisuspension selluloosa on peräisin kemiallisesta, mekaanisesta tai  
kemimekaanisesta massasta, kierrätyskuidusta tahi niiden jostakin seoksesta.
23. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, et-  
10 tä selluloosan vesisuspension sakeus on välillä 1-50 g/l, edullisesti välillä 5-15 g/l.
24. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, et-  
tä vesiliete yhdistetään selluloosan vesisuspensioon sellaisen massasulpun muodos-  
tamiseksi, jonka kokonaissakeus on 3-20 g/l, edullisesti 5-15 g/l, edullisimmin 7-  
13 g/l.
- 15 25. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, et-  
tä kationinen retentioaine on kationinen polymeeri, jonka molekyylipaino on ainakin  
500 000 g/mol, edullisesti ainakin 1 000 000 g/mol.
26. Patenttivaatimuksen 25 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kationinen  
20 polymeeri on kationinen tärkkelys tai akryyliamidin ja kationisen komonomeerin  
muodostama kopolymeeri.
27. Patenttivaatimuksen 26 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että akryyliami-  
din ja kationisen komonomeerin muodostama kopolymeeri on akryyliamidin ja ak-  
ryloyylioksietyyltrimetyliammoniumkloridin kopolymeeri, jonka molekyylipaino  
edullisesti on yli 500 000 g/mol.
- 25 28. Jonkin patenttivaatimuksista 25-27 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että  
kationisen polymeerin määrä on välillä 25-10000 g/t, edullisesti välillä 50-1000 g/t  
mainitun massasulpun kuiva-ainetta.
29. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, et-  
30 tä massasulppu käsitellään anionisilla kolloidisilla partikkeleilla, jotka voivat olla  
samanlaisia tai erilaisia kuin mainitut täyteaineen esikäsittelyyn käytetyt epäor-  
gaaniset kolloidiset partikkelit.

30. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että massasulppu suotautetaan paperiksi teräsviiralla, jonka reiät ovat 100-300 mesh.
31. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että siinä käytetään muita paperinparannusaineita, edullisesti muita retentiokemikaaleja, liimaa, värejä ja kuitusideaineita.
32. Menetelmä paperin valmistamiseksi, jossa titaanioksidia esikäsitellään ja suspendoidaan vesilietteeksi, saatu vesiliete yhdistetään selluloosan vesisuspensioon massasulpun muodostamiseksi, saatu massasulppu käsitellään ainakin kationisella retentioaineella ja käsitelty massasulppu suotautetaan ja kuivataan paperiksi, tunnettu siitä, että titaanidioksidia esikäsitellään synteettisiin silikaatteihin kuuluvalla kolloidisella metallisilikaatilla, jonka vallitseva metalli on magnesium ja jonka keskimääräinen partikkelin halkaisija on välillä 1-25 nm.
33. Epäorgaanisten kolloidisten partikkeli, joiden keskimääräinen partikkelikoko vedessä on alle 100 nm, käyttö paperin valmistuksessa täyteaineen esikäsittelyyn ennen sen lisäämistä selluloosan vesisuspensioon.
34. Patenttivaatimuksen 33 mukainen käyttö, jossa epäorgaaniset kolloidiset partikkelit ovat anionisia.

### (57) Tiivistelmä

Keksintö koskee menetelmää paperin valmistamiseksi, jossa menetelmässä täyteainetta esikäsitellään ja suspendoidaan vesilietteeksi, saatu vesiliete yhdistetään selluloosakuituja sisältävään vesisuspensioon massasulpun muodostamiseksi, saatu massasulppu käsitellään ainakin kationisella retentioaineella ja käsitelty massasulppu suotautetaan paperiksi. Retentio ja optiset ominaisuudet paranevat sillä, että täyteaine esikäsitellään epäorgaanisilla koloidisilla partikkeleilla, joiden keskimääräinen koko on alle 100 nm.